УДК 621.793

МНОГОСЛОЙНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ЗАГОТОВКИ ИЗ ТИТАНА ВТ1-0*

М.Г. ГОЛКОВСКИЙ*[1], *канд. физ-мат. наук, с.н.с.
В.В. САМОЙЛЕНКО*[2], *аспирант
А.И. ПОПЕЛЮХ*[2], *канд. техн. наук, доцент
А.А. РУКТУЕВ, аспирант
Н.В. ПЛОТНИКОВА*[2], *канд. техн. наук, доцент
Н.С. БЕЛОУСОВА*[2], *канд. техн. наук, доцент
[1]**(*ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск*)**
[2]**(*НГТУ, г. Новосибирск*)**

Поступила 5 октября 2013
Рецензирование 12 ноября 2013
Принята к печати 15 ноября 2013

Руктуев А.А. – 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: Alex47@211.ru

Предложена технология формирования многослойных танталсодержащих покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на поверхность заготовок из технически чистого титана ВТ1-0. Технология позволяет формировать бездефектные покрытия толщиной до 4,5 мм. Методами оптической и растровой электронной микроскопии изучено строение наплавленных слоев. Покрытия имеют сложное градиентное строение, изменяющееся по глубине слоя. Проведена оценка уровня механических характеристик и показателей коррозионной стойкости. Наплавка тантала приводит к упрочнению материала, но при этом снижает показатели ударной вязкости по сравнению с чистым титаном. Поверхностное электронно-лучевое легирование титана танталом снижает скорость его коррозии в кипящей азотной кислоте более чем в 100 раз.

Ключевые слова: вневакуумная электронно-лучевая обработка, коррозионная стойкость, титан, тантал.

Введение

Коррозионно-стойкие сплавы систем титан–тантал и титан–тантал–ниобий являются перспективными конструкционными материалами для ядерной и химической промышленности [1–4]. Так, коррозионная стойкость сплава Ti – 40 %Ta сопоставима со стойкостью технически чистого тантала [5]. Однако использование тантала в качестве основного легирующего компонента приводит к значительному увеличению массы элементов конструкций, изготовленных из объемно-легированных материалов. При этом тантал является достаточно дорогим материалом, что сказывается на стоимости модифицированного изделия. Одним из перспективных путей обеспечения экономии тантала и сохранения высоких показателей коррозионной стойкости является получение на поверхности титана слоев, легированных танталом. В работах [6–8] отмечается высокая эффективность метода вневакуумной электронно-лучевой обработки для создания покрытий системы «Ti-Ta» на поверхности титана ВТ1-0. При этом максимальная концентрация тантала, достигнутая при поверхностном электронно-лучевом легировании титановых

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг, соглашение № 14.B37.21.0477.

заготовок, составляет 22,4 %. Одним из способов увеличения количества тантала в поверхностном слое является многократная электронно-лучевая наплавка.

Цель работы заключалась в исследовании строения, механических свойств и коррозионной стойкости многослойных титан-танталовых покрытий, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки танталсодержащих порошковых смесей на заготовки из титана ВТ1-0.

Материалы и методы исследования

В качестве основного материала в работе использовали толстолистовые заготовки из титана ВТ1-0 размерами 100×50×10 мм. Перед электронно-лучевой обработкой на поверхность титановых заготовок наносилась смесь легирующих порошков и флюсов в соотношении: 51 % (вес.) Ta; 18 % (вес.) Ti; 23 % (вес.) CaF_2; 8 % (вес.) LiF.

Вневакуумная электронно-лучевая обработка выполнялась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН с использованием промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6. Многослойные композиты получали последовательной наплавкой танталсодержащей порошковой смеси при токе пучка 24 мА, энергии электронов 1,4 МэВ и мощности пучка 33,5 кВт. Заготовки поступательно перемещались под электронным пучком со скоростью 10 мм/с. Для увеличения производительности процесса обработки поверхность заготовки сканировалась в поперечном направлении с амплитудой 25 мм. По результатам эксперимента были сформированы образцы с двух-, трех- и четырехслойными покрытиями.

Структурные исследования наплавленных покрытий осуществлялись на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Z1m и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Анализ фазового состава наплавленных слоев проводился на рентгеновском θ-θ дифрактометре ARLX'TRA. Регистрация дифракционных картин осуществлялась с использованием $CuK\alpha_1/\alpha_2$-излучения.

Испытания на ударный изгиб проводились в соответствии с ГОСТ 9454-78 «Материалы металлические. Методы испытания на изгиб» на маятниковом копре MetroCom. Ударная вязкость оценивалась на образцах с V-образным концентратором, нанесенным перпендикулярно наплавленному слою. В качестве контрольного материала был выбран технически чистый титан ВТ1-0. Измерение микротвердости осуществлялось на приборе Wolpert Group 402MVD. Нагрузка на индентор составляла 0,98 Н. Индентирование проводилось от поверхности покрытия в глубь титановой основы с шагом 200 мкм.

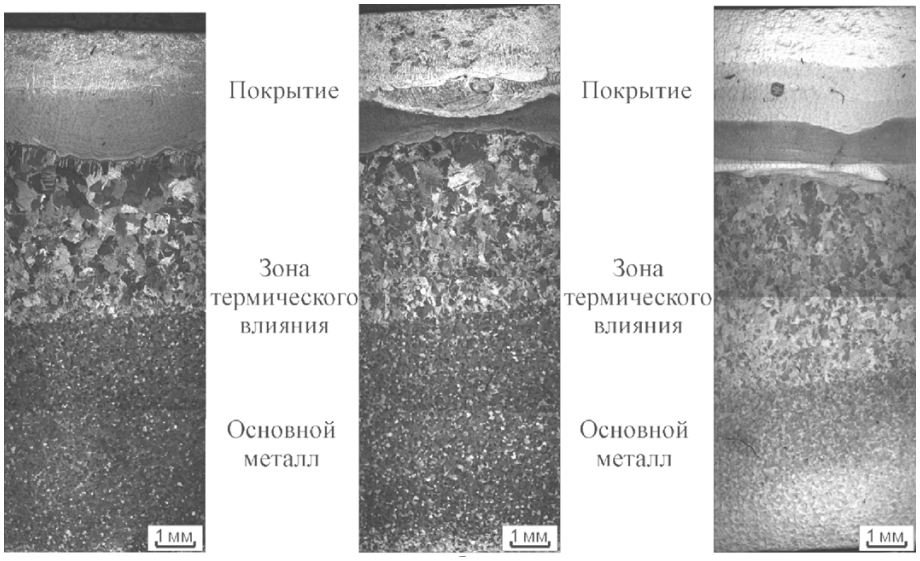
Для проведения испытаний на коррозионную стойкость из покрытий готовились образцы размером 10×10×1 мм. В качестве коррозионной среды использовали кипящий 68 %-й раствор азотной кислоты.

Результаты и обсуждения

Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что при реализации наплавки за два прохода концентрация тантала в наплавленном слое составила 32 %. В трех- и четырехслойных покрытиях концентрация тантала составила 36 и 37 % соответственно.

Многослойная электронно-лучевая наплавка танталсодержащих смесей приводит к формированию градиентного строения в поперечном сечении образцов. В структуре покрытия можно выделить три характерные зоны: покрытие, зону термического влияния и зону основного металла (рис. 1).

Процесс электронно-лучевой обработки титановых заготовок с порошковыми насыпками реализуется с высокими скоростями за счет выделения огромной энергии, что приводит к оплавлению используемых материалов. При этом в покрытиях формируется литая структура с явно выраженным дендритным строением. Приповерхностный слой представлен хаотично ориентированными дендритами, на фоне которых при травлении выявляются границы равноосных зерен (рис. 2, *а*). На границах слоев из-за неравновесных условий кристаллизации сформировались дендриты вытянутой формы (рис. 2, *б*). В междендритном пространстве наблюдается структура игольчатого (пластинчатого) типа (рис. 2, *в*). Структурные исследования показали, что при формировании покрытия за несколько проходов в структуре первого оплавленного слоя уменьшается количество дендритов и в



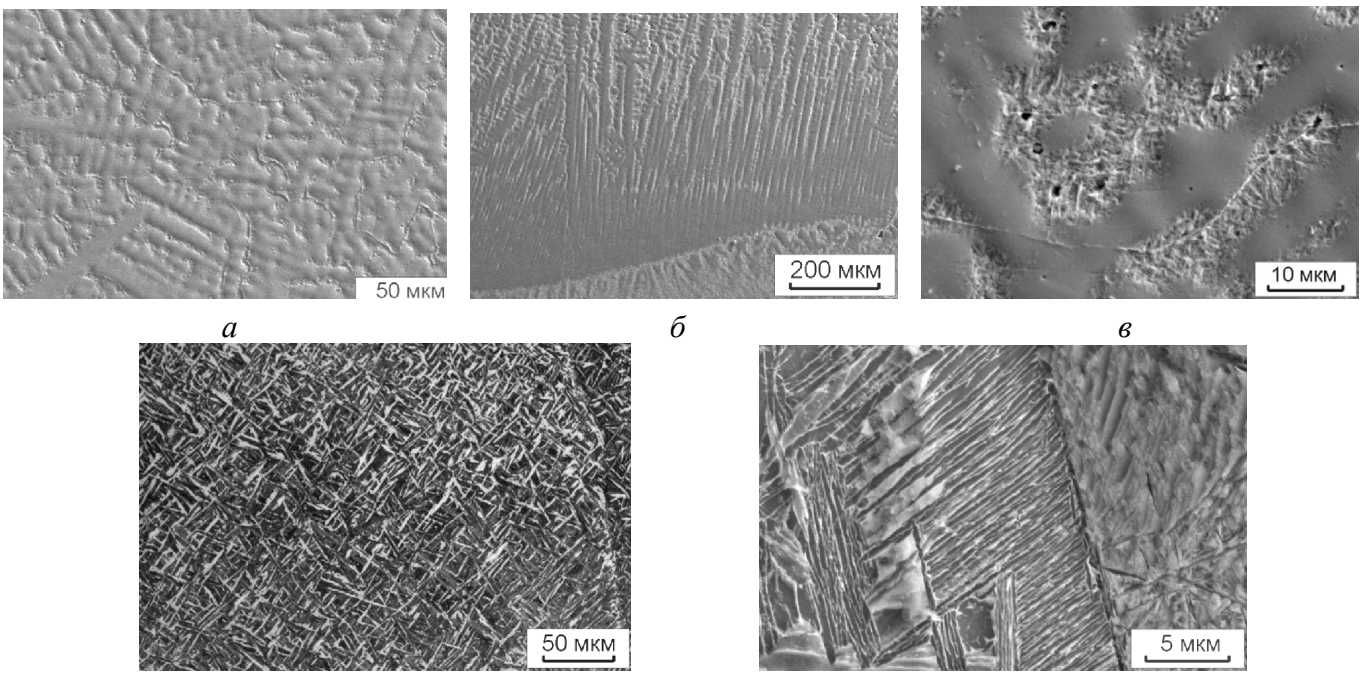
а *б* *в*

Рис. 1. Поперечное сечение титановых образцов с покрытием, сформированным в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси порошков Ti-Ta на титановую основу:

а – двухслойное покрытие; *б* – трехслойное покрытие; *в* – четырехслойное покрытие

большей мере проявляется игольчатое строение (рис. 2, *г*). Структура такого типа формируется при ускоренном охлаждении, если подавляется диффузионное β→α превращение и реализуется превращение по мартенситному типу с образованием α'- или α"-фазы. Кроме того, наблюдаются области, представляющие собой пакеты, состоящие из параллельных пластин α-фазы видманштеттова типа (рис. 2, *д*). Появление кристаллов такой морфологии обусловлено неравновесными условиями обработки. Зафиксированные структурные особенности покрытий характерны для всех образцов независимо от количества слоев.

При выполнении рентгеноструктурного анализа установлено, что во всех исследуемых покрытиях формируются три фазы: гексагональная



а *б* *в*

г *д*

Рис. 2. Микроструктура покрытий:

а–в – трехслойное покрытие; *г* – четырехслойное покрытие; *д* – двухслойное покрытие

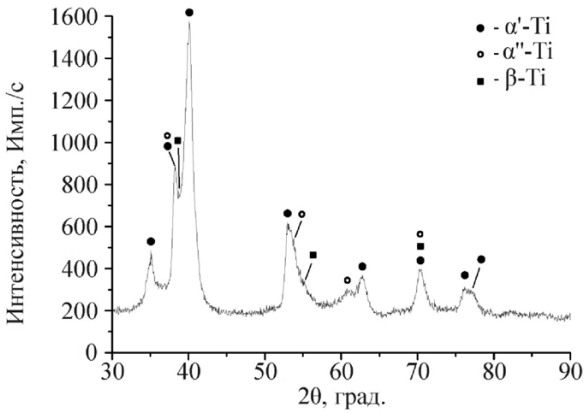


Рис. 3. Рентгенограмма двухслойного покрытия

α′-фаза, орторомбическая α′′-фаза и кубическая β-фаза. На рис. 3 представлена рентгенограмма, полученная при исследовании образца с двухслойным покрытием. Анализ формы профиля рентгенограммы свидетельствует об уширении пиков, связанном, вероятно, со значительными микроискажениями кристаллической решетки и образованием областей когерентного рассеяния малых размеров. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методами оптической и растровой электронной микроскопии.

Ускоренное охлаждение после обработки материала электронным пучком приводит к формированию упрочненного слоя, который в зависимости от количества проходов имеет толщину от 3000 до 4500 мкм.

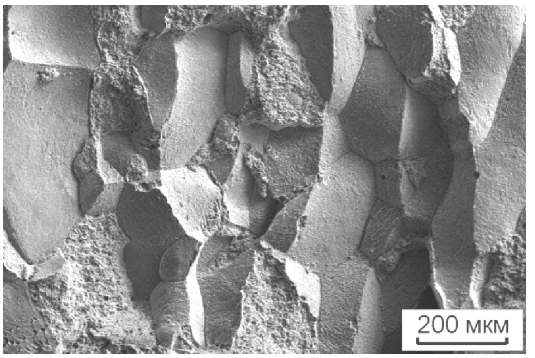
Микротвердость покрытия не изменяется до глубины 2000 мкм, а затем постепенно снижается до ~ 1700 МПа, что соответствует микротвердости титана ВТ1-0 (рис. 4).

Твердость двухслойного покрытия составляет 4000 МПа, трехслойного – 4500 МПа, четырехслойного – 4800 МПа.

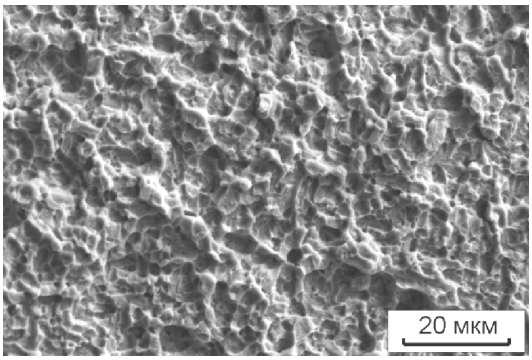


Рис. 4. Распределение микротвердости по сечению четырехслойного образца

Экспериментально установлено, что наибольшим значением ударной вязкости обладает титан ВТ1-0 – 185 Дж/см^2. Энергия разрушения образцов с покрытиями в 1,5–1,8 раза меньше материала основы и составляет 100...120 Дж/см^2. Снижение уровня ударной вязкости разработанного материала обусловлено наличием зоны термического влияния и прочного покрытия, твердость которого превосходит твердость материала основы в 2,5 раза. Фрактографические исследования поверхностей разрушения выявили преимущественно хрупкое строение излома в зоне наплавленного слоя. Разрушение покрытий происходит по границам бывших зерен β-фазы с формированием характерного рельефа поверхности (рис. 5, *а*). В локальных областях встречаются участки квазихрупкого разрушения с признаками пластической деформации (рис. 5, *б*).



а



б

Рис. 5. Поверхность излома многослойных Ti-Ta покрытий

Результаты оценки коррозионной стойкости многослойных покрытий системы титан–тантал в кипящем 68 %-м растворе азотной кислоты представлены в таблице. В качестве контрольных материалов использовались титан марки ВТ1-0 и тантал.

Скорость коррозии образцов в кипящем 68 %-м растворе азотной кислоты

Материал	Скорость коррозии, мм/год
Титан ВТ1-0	1,0126
Тантал	0,0006
Двухслойное покрытие Ti-Ta	0,0116
Трехслойное покрытие Ti-Ta	0,0041
Четырехслойное покрытие Ti-Ta	0,0035

Наплавка даже двухслойного титан-танталового покрытия приводит к снижению скорости коррозии в 100 раз по сравнению с титаном ВТ1-0. Формирование покрытия, состоящего из 3 и 4 слоев, позволяет увеличить коррозионную стойкость в 250 раз.

Выводы

1. Вневакуумная электронно-лучевая обработка танталсодержащих порошковых смесей является эффективным и высокопроизводительным методом получения коррозионностойких покрытий на поверхности заготовок из титана ВТ1-0.

2. Многослойные покрытия имеют сложное градиентное строение как по сечению наплавленного слоя, так и по сечению композиции в целом. В процессе высокоэнергетического воздействия в наплавленных слоях формируются α′-, α′′- и β-фазы.

3. Формирование танталсодержащих покрытий на титане приводит к упрочнению материала, что подтверждается результатами дюрометрических исследований. Повышение прочностных характеристик поверхностно легированных слоев оказывает негативное влияние на уровень ударной вязкости материала, который снижается по сравнению с технически чистым титаном на 35–45 %.

4. Уровень коррозионной стойкости двух-, трех- и четырехслойных покрытий в кипящей 68 %-й азотной кислоте выше уровня коррозионной стойкости технически чистого титана в аналогичной среде на два порядка и всего в 6–7 раз уступает коррозионной стойкости чистого тантала.

Список литературы

1. *Kapoor K, Vivekanand K., Gopalkrishna T., Saneal T., De P.K.* High corrosion resistant Ti – 5 % Ta – 1.8 % Nb alloy for fuel reprocessing application // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – Vol. 322. – P. 36–44.

2. *Ningshen S., Kamachi Mudali U., Mukherjee P., Sarkar A., Barat P., Padhy N., Raj B., Ningshen S.* Influence of oxygen ion irradiation on the corrosion aspects of Ti-5%Ta-2Nb alloy and oxide coated titanium // Corrosion Science. – 2008. – Vol. 50. – P. 2124–2134.

3. *Raj B., Mudali U.K.* Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – Vol. 48. – P. 283–313.

4. *Mythili R., Saroja S., Vijayalakshmi M., Raghuna V.S.* Selection of optimum microstructure for improved corrosion resistance in a Ti-5%Ta-1.8%Nb alloy // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 345. – P. 167–183.

5. *De Souza K.A., Robin A.* Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solution // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103. - P. 351-360.

6. *Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A.* Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum // Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 578. – P. 310–317.

7. *Журавина Т.В., Батаев И.А., Руктуев А.А., Алхимов А.П., Ленивцева О.Г., Бутыленкова О.А.* Структурные исследования покрытий системы «титан-тантал», полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки // Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. – 2012. – № 1(54). – С. 90–95.

8. *Golkovsky M.G., Zhuravina T.V., Bataev I.A., Bataev A.A., Veselov S.V., Bataev V.A., Prikhodko E.A.* Cladding of tantalum and niobium on titanium by electron beam, injected in atmosphere // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 314–316. – P. 23–27.

Obrabotka metallov

N 4(61), October–December 2013, Pages 43-48

Multilayered electron-beam overlay welding of the tantalum-containing powder mixtures on the commercial pure titanium

[1]M.G. Golkovsky, [2]V.V. Samojlenko, [2]A.I. Popeliukh, [2]A.A. Ruktuev, [2]N.V. Plotnikova, [2]N.S. Belousova

[1]Institute of Nuclear Physics, Prospect akademika Lavrentieva, 11,
Novosibirsk, 630090, Russia
[2]Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa, 20,
Novosibirsk, 630073, Russia

E-mail: Alex47@211.ru

Received 5 October 2013
Revised 12 November 2013
Accepted 15 November 2013

Abstract

The technology of multilayer tantalum-containing coatings formation by non-vacuum electron-beam overlay welding on the surface of the workpiece made of commercially pure titanium BT1-0 is suggested. The technology allows to create defect-free coatings with a thickness of 4.5 mm. The structure of overlay welded layers are investigated by optical and scanning electron microscopy. The coatings have a complex gradient structure, that vary in depth of the layer. An assessment of the level of mechanical properties and corrosion resistance is performed. Tantalum overlay welding leads to the materials' hardening, but decreases the toughness in comparison with a pure titanium. Tantalum surface electron beam doping of titanium reduces the rate of its corrosion in a boiling nitric acid more than 100 times.

Keywords: non-vacuum electron-beam treatment, corrosion resistance, titanium, tantalum

References

1. Kapoor K, Vivekanand K., Gopalkrishna T., Saneal T., De P.K. High corrosion resistant Ti – 5 % Ta - 1.8 % Nb alloy for fuel reprocessing applicationю Journal of Nuclear Materials. 2003, Vol. 322, pp. 36-44.

2. Ningshen S., Kamachi Mudali U., Mukherjee P., Sarkar A., Barat P., Padhy N., Raj B., Ningshen S. Influence of oxygen ion irradiation on the corrosion aspects of Ti-5%Ta-2Nb alloy and oxide coated titanium. Corrosion Science. 2008, Vol. 50, pp. 2124-2134.

3. Raj B., Mudali U.K. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants. Progress in Nuclear Energy. 2006, Vol. 48, pp. 283-313.

4. Mythili R., Saroja S., Vijayalakshmi M., Raghuna V.S. Selection of optimum microstructure for improved corrosion resistance in a Ti-5%Ta-1.8%Nb alloy. Journal of Nuclear Materials. 2005, Vol. 345, pp. 167-183.

5. De Souza K.A., Robin A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solution. Materials Chemistry and Physics. 2007, Vol. 103, pp. 351-360.

6. Golkovski M.G., Bataev I.A., Bataev A.A., Ruktuev A.A., Zhuravina T.V., Kuksanov N.K., Salimov R.A., Bataev V.A. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum. Materials Science and Engineering. 2013, Vol. 578, pp. 310-317.

7. Zhuravina T.V., Bataev I.A., Ruktuev A.A., Alhimov A.P., Lenivceva O.G., Butylenkova O.A. *Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty)*, 2012, no. 1(54), pp. 90-95.